



TITLE:

A STUDY ON THE ELECTRONIC STRUCTURE
OF MOLECULES AND INTERMOLECULAR
INTERACTIONS IN SOLUTION BY NUCLEAR
MAGNETIC RESONANCE(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Morishima, Isao

CITATION:

Morishima, Isao. A STUDY ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF MOLECULES AND INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN SOLUTION BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-01-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213286>

RIGHT:

氏 名	森 島 績 もり しま いさお
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 329 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	A STUDY ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF MOLECULES AND INTERMOLECULAR INTERACTI- ONS IN SOLUTION BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (核磁気共鳴法による分子の電子状態および分子間相互作用に関 する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 米沢貞次郎 教 授 鍵 谷 勤 教 授 福 井 謙 一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は核磁気共鳴 (NMR) を用いて分子の電子状態, および溶液中における分子間相互作用についての研究を行なった結果をまとめたもので, 3編10章から成っている。

第1編ではNMRスペクトルのパターンを決定する化学シフト, および核スピン結合定数などの因子が分子の電子状態との関連において論じられている。

まず第1章においては, これら諸量を導く理論についての一般的な考察が行なわれている。つぎに第2章において飽和化合物の ^{13}C NMR の化学シフトが, 拡張ヒュッケル法およびヒュッケル法などの分子軌道法にもとづいて計算されており, ^{13}C 化学シフトが $2P$ 電子の電荷密度に比例することが明らかにされ, 同時に ^{13}C 化学シフトにおける β -および γ -効果についての分子軌道法による説明が行なわれている。

第3章では, いろいろな分子における核スピン結合定数についての理論的考察ならびに測定結果がまとめられている。まず直接結合している $^{13}\text{C}-\text{H}$ 結合定数を論じるために分子軌道法にもとづいた半定量的理論を導き, 炭素原子の $2S$ 軌道と水素原子の $1S$ 軌道間の結合次数の二乗とよい並行関係を示すことを明らかにした。さらに $^{14}\text{N}-\text{H}$, $\text{H}-\text{H}$, $^{17}\text{O}-\text{H}$, $^{11}\text{B}-\text{H}$, $^{13}\text{C}-\text{H}$ 原子核間の geminal, vicinal 核スピン結合定数を Pople-Santry の式を用いて定量的な計算を行ない, 各種化合物の実験値とよく一致することを確かめた。またエチレン誘導体における $\text{H}-\text{H}$, $^{13}\text{C}-\text{H}$ 核スピン結合定数の実測を行ない, 分子軌道法による考察を加え, 結合定数の大きさと, 特定の対称性をもつ軌道間の遷移エネルギーの大きさととの間に関連性があることを明らかにした。

さらに $^{13}\text{C}-\text{H}$ 結合定数におよぼすアジリジン化合物あるいはオキシム類の孤立電子対のひろがりの方向の影響を実験的, 理論的に検討した。

第2編は NMR の測定を通じて溶媒中における分子間相互作用について研究した結果をまとめたものである。溶媒シフトの一般的考察を述べた第一章に引き続いて, 第二章ではアミド類, その他のカルボニ

ル化合物の溶媒シフトの測定結果が報告されており、溶媒シフトの濃度依存性より、これらの極性分子はその双極子能率にもとづく会合状態にあることを明らかにし、その会合状態のモデルとしては二つの分子が上下に重なったものが最も適当であることをみいだしている。

また第3章においては孤立電子対を有するイミン、アジリジン、あるいはオキシム類のベンゼン溶液中における溶媒シフトに注目し、その溶媒シフトが、孤立電子対とベンゼンとの間に反発的な相互作用を仮定すればもっともよく説明しうることを明らかにすると同時に、この溶媒シフトがスペクトルの同定、立体配座の決定に応用しうることを指摘している。またベンゼン溶液にメタノールまたはトリフルオル醋酸などのプロトン供与体を加えたときに特殊な溶媒効果が観測されることを初めてみだし、メチル基を二つ以上有するメチルオキシド、ボルナン骨格を有する二、三の化合物、ルチジン類などの化合物のメチル基の同定に有用であることを明らかにしている。

さらに第4章では、液晶中の NMR の測定結果がまとめられている。すなわち液晶中で特定分子のプロトン NMR の測定を行なうと、そのスペクトルには分子の特殊な配向による、通常の溶液中のスペクトルでは観測されない核磁気モーメントの直接相互作用にもとづく分裂が認められる。著者はこの現象に注目し、液晶を作る溶媒として、4,4'-ジ- α -ヘキシルオキシアゾオキシベンゼンを選び、NMR の測定を行なった。まず 1,4-二置換ベンゼン、および 1,3,5-三置換ベンゼンについては上記の相互作用に起因する分裂がみだされ、これから分子の構造・化学シフトの異方性の値が測定された。また各種のエチレン二置換体についても実験を行ない、その分裂幅から液晶中における分子配向、分子構造について有用な知見がえられる可能性を指摘している。

第3編は常磁性溶液中における NMR スペクトルについての実験結果、およびその理論的考察をまとめたものである。すなわちビスアセチルアセトナトニッケル、およびビスアセチルアセトナトコバルトを、これに親和性を有する分子、たとえばオキシム類、アジリジン類などに加えたときの常磁性シフト、線幅の変化などについての実験ならびに理論的考察を行なった結果を述べたものである。

まず第1章において、電子と原子核との磁気能率のフェルミ相互作用にもとづくコンタクトシフト、両者の直接的な相互作用による擬コンタクトシフト、およびこれらの相互作用にもとづく緩和効果について理論的な考察が行なわれている。

第2章では現在までに研究がほとんど行なわれていなかった飽和化合物(σ 電子系)の錯体形成による常磁性シフトについての研究結果が報告されている。著者はまず金属アセチルアセトン錯体に親和性を有する化合物として、オキシム、イミン、アジリジン、ピペリジン、キヌクリジン、イソシアン化合物など孤立電子対を有する化合物を選び、そのプロトンおよび ^{13}C NMR スペクトルの常磁性シフトの測定を行なった。常磁性物質としては、ビスアセチルアセトナトニッケル、ビスアセチルアセトナトコバルトの二種の化合物を用いることにより、常磁性シフトがコンタクトシフトと擬コンタクトシフトに分離しうることを利用して、それぞれのシフトの相対値を求め、錯体における奇電子分布、電子スピンの伝達機構、錯体の分子構造、孤立電子対の配向などについて多くの新しい知見を得ている。

すなわちオキシム類、イミン類、イソシアン化合物についてはスピン分極機構にもとづく電子スピンの伝達が、非局在化機構によるものより重要な役割りを果たすことを明らかにすると同時に、これら化合物

の錯体の模型を選び、非制限分子軌道法を用いてスピン密度の計算を行ない、コンタクトシフトから得られる値と比較し、良好な一致を得ている。またアジリジン化合物を除くアミン類においては、電子スピンは主として孤立電子対を通じる非局在化機構により伝達されることを明らかにしている。さらにまたこれら化合物の常磁性溶液中のプロトン NMR の線幅変化より導かれる緩和効果の考察から、常磁性物質との錯体形成がどの位置に最も起こりやすいかが論じられ、この事実がスペクトルの同定にも有用であることを指摘している。

第3章においては、常磁溶液の NMR の測定結果の分子構造論への応用、および分子間相互作用の解明への応用が論じられている。すなわちアニリン置換体における常磁性シフトを検討することによって、アミノ基が非平面構造をとることを示した。さらに N, N-ジメチルフルロムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類の二分子会合の模型として、第2編2章で溶媒効果より推定した head to tail 型に上下に重なりあった Vertical Stacking 模型がもっとも適当であることを、常磁性シフトおよび緩和効果から再確認している。

論文審査の結果の要旨

高分解能核磁気共鳴は近時物理化学、分析化学の分野における研究手段としてきわめて有用であることはよく知られている。

しかしながらその測定は従来もっぱら反磁性分子をその研究の対象として、純液体あるいは四塩化炭素などの比較的限られた溶液状態で行なわれるのが通常であり、これらと異なった条件下における核磁気共鳴の測定ならびにその応用については検討の余地が残されている。

またそのスペクトルの構造を決定する主要な因子として化学シフト、および核スピン結合定数は分子の構造に関する情報を提供するのみならず、さらに分子の電子状態を解明する手がかりを供給するものであるが、この点について理論的な考察は充分とはいえない。

この論文は従来と著しく異なった条件下において、プロトンのみならず ^{13}C 核磁気共鳴の測定をも行ない、かつ分子軌道法による計算を併用することによって分子の電子状態、ならびに各種溶液中の分子間相互作用に関する実験、ならびに理論的研究の結果をまとめたものであって、主なる成果は次の通りである。

(1) はじめて飽和化合物における ^{13}C 化学シフトの分子軌道法による考察をおこない、 ^{13}C 化学シフトが炭素原子の 2P 電子の電荷密度に比例することをみだし、従来経験的に知られている β -効果、 γ -効果の理論的説明を行なった。

(2) 直接結合している $^{13}\text{C}-\text{H}$ の核スピン結合定数が、炭素の 2S 軌道と水素の 1S 軌道との結合次数の二乗に比例することをみだし、結合定数の半定量的な推定を可能にした。また $\text{H}-\text{H}$, $^{14}\text{N}-\text{H}$, $^{17}\text{O}-\text{H}$, $^{13}\text{C}-\text{H}$ などの geminal, および vicinal 結合定数について広範な分子軌道法計算をおこない、核スピン結合定数にたいする置換基効果、および孤立電子対の効果などを理論的に解明した。

(3) N, N-ジメチルフルロムアミドなどのアミド類の溶媒シフトを検討することにより、溶液中においては双極子による会合状態にあること、およびその模型としては head to tail 型に上下に重なった

Stacking 模型がもっとも適当であることを明らかにした。なおこの模型の妥当性については常磁性物質を添加した常磁性溶液中におけるスペクトルの緩和効果の考察からも示される。

(4) 孤立電子対を有する極性分子の NMR 測定を、ベンゼン溶液、あるいはメタノール、トリフルオル醋酸などのプロトン供与性物質を添加した溶液中でおこなう際に特殊な溶媒シフトが観測されることをみだし、ベンゼンと孤立電子対の間に反発的な相互作用が働くこと、さらにプロトン供与性物質を加えると極性分子の孤立電子対をもつ原子付近にベンゼン分子が接近することなどを明らかにした。またこれらの溶媒シフトがスペクトルの同定、幾何異性体構造の決定、水素結合の研究に利用しうることをもあわせて指摘している。

(5) 液晶形成物質として4, 4'-ジ-n-ヘキシルオキシアゾオキシベンゼンを溶媒にえらび、ハロゲンベンゼン、ハロゲンエチレン、シアノエチレンなどの試料について NMR 測定を行ない、そのスペクトルからこれらの化合物が液晶中において一定の温度範囲内で特殊な配向を示すこと、ならびにその分子運動などについて興味ある知見を得ている。

(6) オキシム、イミン、アジリジン、イソシアン化合物などにたいしてビスアセチルアセトナトニッケル、およびビスアセチルアセトナトコバルトの二種の常磁性錯体を加えたときに観測される常磁性シフトを比較することにより、これをコンタクトシフトおよび擬コンタクトシフトの二つに分離して解釈し、その結果分子の錯体形成能、 σ 結合を通じる奇電子分布、電子スピンの伝達機構、孤立電子対のひろがりの方向、分子間相互作用などについて数多くの新しい知見を得るとともに、分子軌道法を用いてそれらの結論を理論的にも確かめている。

以上要するに本論文は核磁気共鳴法を用いる研究を行なうにあたって、実験的、および理論的に新しい手段を採用することによって物理化学、分析化学への応用に関して新しい応用分野を開拓すると同時に、分子構造、電子状態、分子間相互作用などについて数多い有用な知見を加えたものであって、学術上はもとより、工業的にも寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。